




Production of polyalkenyl succinimides useful as fuel and lubricant additives comprises using an alcohol or phenol to reduce foaming

Patent number: DE10123553
Publication date: 2002-11-21
Inventor: HUEFFER STEPHAN [DE]; SCHWAB PETER [DE]; FISCHER KLAUS [DE]; BERG THOMAS [DE]; MACH HELMUT [DE]
Applicant: BASF AG [DE]
Classification:
- international: C08L79/08; C08G73/10; C10L1/22; C10M149/18; C08F8/46; C08F8/32
- european: C08F8/00; C10L1/22P10D; C10L10/00; C10M133/52; C10M159/12
Application number: DE20011023553 20010515
Priority number(s): DE20011023553 20010515

Also published as:

 WO02092645 (A1)
 EP1399490 (A1)
 US2004180797 (A1)

Abstract of DE10123553

Production of polyalkenyl succinimide products (I) by reacting a polyalkene with maleic acid, maleic anhydride or a functional derivative thereof and reacting the resulting polyalkenyl succinic anhydride (II) with an oligo- or polyamine (III). Production of polyalkenyl succinimide products (I) by reacting a polyalkene with maleic acid, maleic anhydride or a functional derivative thereof and reacting the resulting polyalkenyl succinic anhydride (II) with an oligo- or polyamine (III) comprises either (a) reacting (II) with an alcohol or phenol and reacting the product (not isolated) with (III); or (b) reacting (II) with (III) in the presence of an alcohol or phenol; and (c) optionally removing the alcohol or phenol. Independent claims are also included for the following: (1) polyalkenyl succinimide products produced by a process as above; (2) polyalkenyl succinimide products that are produced from a polyalkenyl succinic anhydride and an oligo- or polyamine and contain no more than 30 wt.% of the corresponding polyalkenyl succinamide; (3) polyisobutenyl succinimide products that contain no more than 30 wt.% of the corresponding polyisobutenyl succinamide and are produced from (a) a polyisobutene with a number-average molecular weight (Mn) of 500-10,000 and a terminal double bond content of more than 50 mole%; (b) maleic anhydride; and (c) either a linear, branched, cyclic or cyclic branched alkylene polyamine with 1-10 carbon atoms in each alkylene group and 2-12 nitrogen atoms, at least one of which is present as a primary amine group, or an oligo- or polyamine of formula (IIIa); (4) polyisobutenyl succinic acid monoester products produced from (a) a polyisobutene with a Mn of 500-10,000 and a terminal double bond content of more than 50 mole%; (b) maleic anhydride; and (c) alcohols of formula (IV) or phenols; (5) diesel and gasoline fuel additive packages comprising the products of (1)-(3) and optionally other additives; and (6) lubricant compositions comprising the products of (1)-(3) and optionally other additives. R = 1-16C linear, branched, cyclic or branched cyclic alkyl; x, y = 1-5; z = 0-8.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 23 553 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 08 L 79/08
C 08 G 73/10
C 10 L 1/22
C 10 M 149/18
C 08 F 8/46
C 08 F 8/32

⑳ Aktenzeichen: 101 23 553.4
㉑ Anmeldetag: 15. 5. 2001
㉒ Offenlegungstag: 21. 11. 2002

DE 101 23 553 A 1

㉓ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉔ Vertreter:
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

㉕ Erfinder:
Hüffer, Stephan, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;
Schwab, Peter, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;
Fischer, Klaus, Dr., 67434 Neustadt, DE; Berg,
Thomas, 67071 Ludwigshafen, DE; Mach, Helmut,
Dr., 69115 Heidelberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylsuccinimidprodukten, neue Polyalkenylsuccinimidprodukte mit verbesserten Eigenschaften, Zwischenprodukte und Verwendungen
- ⑤⑦ Es wird vorgeschlagen ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylsuccinimidprodukten, insbesondere Polyisobutenylsuccinimidprodukten, bei dem man ein Polyalken mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder einem funktionellen Derivat davon zu Polyalkenylsuccinanhydrid umsetzt und anschließend das Polyalkenylsuccinanhydrid mit einem Oligo- oder Polyamin zur Reaktion bringt, wobei man das Polyalkenylsuccinanhydrid entweder
- (a) zuerst mit einem Alkohol oder Phenol und ohne Isolierung des Reaktionsprodukts anschließend mit dem Oligo- oder Polyamin umsetzt, oder
 - (j) das Polyalkenylsuccinanhydrid in Gegenwart eines Alkohols oder Phenols mit dem Oligo- oder Polyamin umsetzt und
 - (k) gewünschtenfalls anschließend den Alkohol oder das Phenol entfernt.
- Ferner werden neue Polyalkenylsuccinimidprodukte, insbesondere Polyisobutenylsuccinimidprodukte, und Kraftstoffadditive vorgeschlagen.

DE 101 23 553 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylsuccinimidprodukten, insbesondere Polyisobutenylsuccinimidprodukten, neue Polyalkenylsuccinimidprodukte, insbesondere Polyisobutenylsuccinimidprodukte, mit verbesserten Eigenschaften, Polyisobutenylbernsteinsäurehalbester-Zwischenprodukte und deren Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylsuccinimidprodukten, ein Verfahren zur Herstellung der Zwischenprodukte, sowie die Verwendung der Polyalkenylsuccinimidprodukte, insbesondere Polyisobutenylsuccinimidprodukte, als Additive für Kraftstoffe oder Schmiermittel.

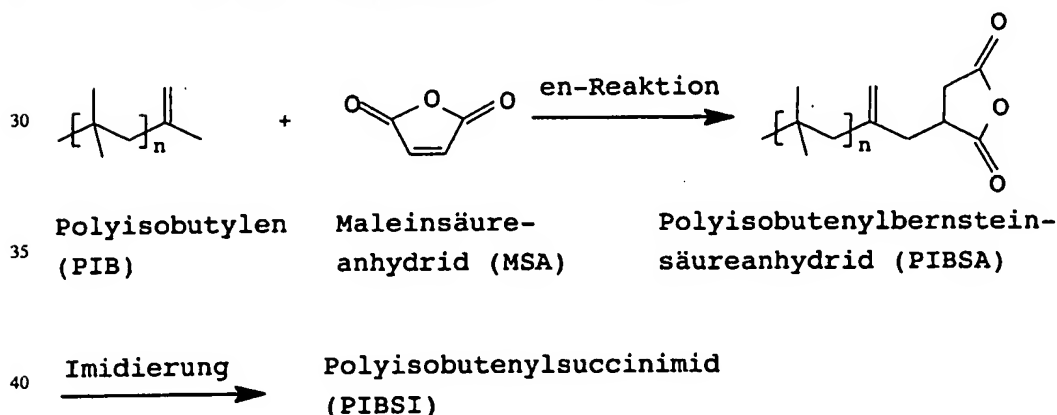
[0002] Die Herstellung von Polyalkenylsuccinimid, beispielsweise Polyisobutenylsuccinimid, aus einem Polyolefin, z. B. Polyisobuten und Maleinsäureanhydrid unter Bildung von Polyalkenylbernsteinsäureanhydrid, z. B. Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid und anschließende Imidierung ist im Stand der Technik beschrieben, vgl. beispielsweise EP-A-264247 oder EP-A-271937. So beschreibt die EP-A-264247 auf Seite 4 die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einem Olefinpolymer, beispielsweise Polyisobuten durch Erhitzen in einer sog. "en"-Reaktion unter Bildung von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, das dann mit einem Polyamin zum entsprechenden Polyisobutenylsuccinimid umgesetzt werden kann (vgl. auch Beispiel 1 der Druckschrift).

[0003] In der EP-A-271937 ist die Herstellung von Polyolefin-substituierten Succinimiden, insbesondere von Polyisobuten-substituierten Succinimiden, beschrieben. Hierbei setzt man das Polyalken oder ein halogeniertes Polyalken mit Maleinsäureanhydrid bei einer Temperatur von 140 bis 220°C, vorzugsweise in Gegenwart von Chlor, um und lässt dann das erhaltene Produkt mit einem Polyamin reagieren.

[0004] Die nach dem genannten Stand der Technik beschriebenen Reaktionen erfolgen allgemein nach dem folgenden Reaktionsschema, dargestellt am Beispiel des Polyisobutenylsuccinimids.

Reaktionsschema

Synthese von Polyisobutenylsuccinimid (PIBSI) gemäß Stand der Technik, vgl. EPA-264247



[0005] Die im Stand der Technik beschriebenen Polyalkenylsuccinimide finden, üblicherweise in Kombination mit anderen Additiven, mannigfache Anwendung in Kraftstoffen und Schmiermitteln, vgl. beispielsweise EP-A-264247, Seiten 8/9, EP-A-271937 und WO 98/42808, um nur beispielhaft einige zu nennen.

[0006] So beschreibt die WO 98/42808 den Einsatz eines Reaktionsprodukts aus einem Polyalkenylderivat einer monoethylenisch ungesättigten C₄-C₁₀-Dicarbonsäure mit einem Polyamin als Dispersantadditiv für schwefelarme Dieselmotorkraftstoffe. Hierbei kann es sich um Reaktionsprodukte aus Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid und Polyaminen handeln.

[0007] Die EP-A-839840 schlägt Succinimidverbindungen aus einer mit einer Alkenyl- oder Alkylgruppe als Seitenkette versehenen Bernsteinsäure oder dem entsprechenden Anhydrid und einem Polyamin vor. Diese Verbindungen sollen als Schmiermitteladditiv der Korrosion von Dieselmotorkraftstoffen mit erhöhtem Schwefelgehalt entgegenwirken. Bei der Seitenkette kann es sich beispielsweise um ein Polyisobuten handeln. Die Umsetzung der Säurekomponente mit dem Polyamin erfolgt im molaren Verhältnis von Säurekomponente : Polyamin von 2,0 oder mehr.

[0008] Charakterisiert werden die Succinimidverbindungen durch zwei Infrarotabsorptionsbanden, einen α-Peak bei 1640 ± 10 cm⁻¹ und einem β-Peak bei 1700 ± 10 cm⁻¹ mit einem Intensitätsverhältnis von α-Peak : β-Peak von 0,12 oder mehr. Da bekanntlich z. B. die Lage der Infrarotabsorptionsbanden und insbesondere deren relative Intensitäten stark von den Messbedingungen abhängen und die Druckschrift hierzu keine Angaben macht, ist allerdings nicht festzustellen, um welche Produkte es sich in dieser Druckschrift handelt.

[0009] Die Literatur beschreibt auch die Herstellung von Polyalkenylsuccinimiden, beispielsweise Polyisobutenylsuccinimiden und anderen, nachbehandelten Additiven für Schmieröle und Kraftstoffe, ausgehend von Olefinen und ungesättigten Säurekomponenten, beispielsweise Maleinsäureanhydrid oder funktionellen Säurederivaten, bei der die an den Carboxylfunktionen sitzenden Reste die Bedeutung OH, Cl oder O-Niedrigalkyl besitzen können, vgl. EP-A-657475. Der Schwerpunkt dieser Druckschrift liegt aber ersichtlich auf der Verwendung des Anhydrids, zumal sämtliche Beispiele den Einsatz von Maleinsäureanhydrid bei der Umsetzung mit dem Polyolefin beschreiben.

[0010] Dasselbe gilt für die Lehren der EP-A-441014 und EP-A-587331, bei denen sich die Beispiele ebenfalls auf den Einsatz von Maleinsäureanhydrid beschränken.

[0011] Keine der Druckschriften nennt konkret Halbester von Polyisobutenylbernsteinsäure.

[0012] Die US-A-5279626 beschreibt Kraftstoffadditive, welche Reaktionsprodukte von Polyaminen mit Hydrocarbyl-substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmitteln enthalten können. Diese umfassen zum Beispiel das Anhydrid, Säurehalogenide und Ester (Spalte 5). Über Halbester wird in der Druckschrift nichts ausgeführt. Allerdings empfiehlt die US-A-5279626 (vgl. Spalte 6) den zusätzlichen Einsatz von Korrosionsinhibitoren, unter anderem auch Halbester von Alkenylbernsteinsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen in der Alkenylgruppe mit Alkoholen, wie Polyglykolen.

[0013] Im Zuge der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, dass bei der Synthese von Polyisobutenylsuccinimid unerwartet bei der Stufe der Umsetzung von Polyalkenylbernsteinsäureanhydrid, insbesondere Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, mit einem Oligo- oder Polyamin vorübergehend eine starke Volumenzunahme im Reaktor auftritt. Diese beruht einerseits auf der Abspaltung von Wasser bzw. Wasserdampf und andererseits auf einer offensichtlich starken intermediären Viskositätszunahme, die bei der Vereinigung des Polyalkenylbernsteinsäureanhydrids, insbesondere Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrids, mit der Oligo- oder Polyamin Komponente auftritt. Diese Volumenzunahme stellt den limitierenden Faktor bei der Festlegung der Chargengröße in einer bestehenden Anlage dar. Nach den Beobachtungen der Anmelderin aufgrund dieser Erscheinung kann der Füllgrad einer Anlage in der Regel bei lediglich des theoretischen Füllgrades liegen. Das bedeutet, dass zur Erzielung bestimmter Chargengrößen Produktionsanlagen benötigt werden, welche wegen der Schäumung des Eduktgemisches eine wesentlich größere Kapazität aufweisen müssen, als dies ohne das Auftreten des Schäumungsphänomens erforderlich wäre.

[0014] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das bekannte Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylsuccinimid, insbesondere Polyisobutenylsuccinimid, durch Umsetzung eines Polyolefins, z. B. Polyisobuten mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder zu den funktionellen Derivaten davon Polyalkenylsuccinanhydrid, insbesondere Polyisobutenylsuccinanhydrid, und anschließende Reaktion des Polyalkenylsuccinanhydrids, insbesondere Polyisobutenylsuccinanhydrids, mit einem Oligo- oder Polyamin so zu verbessern, dass die Schäumung des Eduktgemisches aus Polyalkenylsuccinanhydrid, insbesondere Polyisobutenylsuccinanhydrid und dem Oligo- oder Polyamin verhindert oder zumindest stark gemindert wird.

[0015] Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren der genannten Art, das dadurch gekennzeichnet ist, Polyalkenylsuccinanhydrid, insbesondere Polyisobutenylsuccinanhydrid, entweder

- (a) zuerst mit einem Alkohol oder Phenol und ohne Isolierung des Reaktionsprodukts anschließend mit dem Oligo- oder Polyamin umgesetzt, oder
- (b) das Polyalkenylsuccinanhydrid, insbesondere Polyisobutenylsuccinanhydrid, in Gegenwart eines Alkohols oder Phenols mit dem Oligo- oder Polyamin umgesetzt und
- (c) gewünschtenfalls anschließend den Alkohol oder das Phenol entfernt.

[0016] Überraschenderweise unterbleibt beim erfindungsgemäßen Verfahren die Schäumung des Eduktgemisches, so dass man bei gleicher Chargengröße mit Reaktorvolumina auskommt, die deutlich geringer als die bislang erforderlichen sind. Der Füllgrad einer Anlage kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf 85% und mehr des maximalen Füllvolumens, abhängig von der gewählten Reaktionstemperatur, angehoben werden. Hierdurch wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nachhaltig gesteigert.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend unter Bezugnahme auf die bevorzugte Ausführungsform unter Verwendung von Polyisobutenylsuccinanhydrid als Beispiel für ein Polyalkenylsuccinimid weiter erläutert.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst zwei Varianten: Man kann entweder das gebildete Polyisobutenylsuccinanhydrid zuerst mit dem Alkohol oder Phenol zur Umsetzung bringen und anschließend das Reaktionsprodukt ohne Isolierung, d. h. in situ oder unmittelbar mit dem Oligo- oder Polyamin umsetzen. Dies kann so erfolgen, dass man das Polyisobutenylsuccinanhydrid mit dem Alkohol oder Phenol in Kontakt bringt, die Reaktion ablaufen lässt und dann das Oligo- oder Polyamin in den Reaktionsraum einbringt. Eine Isolierung des intermediär gebildeten Halbesters ist nicht erforderlich. Alternativ kann man das Polyisobutenylsuccinanhydrid in Gegenwart des Alkohols oder Phenols mit dem Oligo- oder Polyamin umsetzen.

[0019] Im Anschluss an die Reaktion kann der Alkohol bzw. das Phenol gewünschtenfalls auf übliche Weise entfernt werden. Dies ist jedoch nicht zwingend und kann auch vorteilhaft unterbleiben.

[0020] Die Reaktion des Polyisobutenylsuccinanhydrids mit dem Alkohol oder Phenol erfolgt zweckmäßig bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise bei 50 bis 180°C, insbesondere bei 80 bis 160°C.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren löst nicht nur in überraschenderweise das Problem der Schäumung des Eduktgemisches. Die gebildeten Polyisobutenylsuccinimidprodukte unterscheiden sich auch in ihren Eigenschaften von den Polyisobutenylsuccinimiden des Standes der Technik. Der nach den bekannten Verfahren des Standes der Technik stets anfallende, relativ hohe Anteil an entsprechenden Amiden wird wesentlich reduziert. Außerdem enthalten die erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte keine Esteranteile, obgleich intermediär die Umsetzung mit dem Alkohol oder Phenol durchgeführt wurde.

[0022] Die erfindungsgemäß erhaltenen Polyisobutenylsuccinimidprodukte weisen nicht nur eine andere Zusammensetzung als die Polyisobutenylsuccinimide des Standes der Technik auf, sie besitzen auch überraschenderweise im Vergleich zu den bekannten Produkten überlegene Eigenschaften. So ist die Dispergatorwirkung wesentlich verbessert. Dies äußert sich im Falle der Anwendung im Kraftstoff durch eine geringere Verkokung der Einspritz-/Brennerdüsen. Auch bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte als Additive für Schmiermittel zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Dispergatorwirkung. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte besonders wirksam beim Schutz vor Korrosion und Verschleiß.

[0023] Demnach ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung die Bereitstellung neuer Polyisobutenylsuccinimidprodukte mit überlegenen Eigenschaften.

[0024] Die erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte sind erhältlich durch ein Verfahren, bei dem man Polyisobuten mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder einem funktionellen Derivat davon zu Polyisobutenylsuccinanhydrid umsetzt und anschließend das Polyisobutenylsuccinanhydrid oder ein funktionelles Derivat davon mit einem

Oligo- oder Polyamin zur Reaktion bringt, wobei man das Polyisobutenylsuccinanhydrid oder sein funktionelles Derivat entweder

- (a) zuerst mit einem Alkohol oder Phenol und anschließend ohne Isolierung des Reaktionsprodukts mit dem Oligo- oder Polyamin umgesetzt, oder
 - (d) das Polyisobutenylsuccinanhydrid oder sein funktionelles Derivat in Gegenwart eines Alkohols oder Phenols mit dem Oligo- oder Polyamin umgesetzt und
 - (e) gewünschtenfalls anschließend den Alkohol oder das Phenol entfernt.
- [0025] Die erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte aus Polyisobutenylsuccinanhydrid oder einem funktionellen Derivat davon und einem Oligo- oder Polyamin weisen einen Anteil von nicht mehr als 30 Gew.-% des entsprechenden Polyisobutenylsuccinamids bzw. Polyisobutenylsuccinhalbamids auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Produktgemischs. Vorzugsweise beträgt der Anteil des entsprechenden Polyisobutenylsuccinamids bzw. Halbamids nicht mehr als 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Produkts.
- [0026] Die quantitative Bestimmung des Anteils an Polyisobutenylsuccinamid bzw. Polyisobutenylsuccinhalbamid bzw. Polyisobutenylsuccinimid im erfindungsgemäßen Produkt erfolgt nach der nachstehend erläuterten IR-Methode:
- [0027] Eine quantitative Bestimmung von Imid- und Amid-Substituenten in den erfindungsgemäßen Polyisobutylen-derivaten kann z. B. anhand der IR-Banden erfolgen. Diese liegen bei den gewählten apparativen und experimentellen Bedingungen bei 1703 cm^{-1} (Imid), 1666 cm^{-1} (Amid) und der Referenzbande für Polyisobutylen bei 1367 cm^{-1} .
- [0028] Als Spektrometer wurde ein Nicolet Magna 550 verwendet (Messparameter: Auflösung 4 cm^{-1}). Die Probe wurde zur Vermessung als dünner Film auf ein KBr-Fenster aufgetragen.

Auswertung

- [0029] Die Bestimmung der Extinktion (Bandenhöhe) bei den oben genannten Wellenzahlen erfolgt mit Hilfe einer Basislinie mit den Stützpunkten 1807 cm^{-1} und 1045 cm^{-1} . Durch Quotientenbildung Extinktion (1666 cm^{-1})/Extinktion (1703 cm^{-1}) lässt sich lediglich ein relatives Amid-/Imid-Verhältnis angeben, da die Amid- und Imid-Banden bei gleicher Konzentration nicht die gleiche Intensität besitzen (unterschiedliche Oszillatorstärke bzw. Anregungswahrscheinlichkeit von Imid- und Amid-Schwingung).
- [0030] Anhand zweier Proben mit unterschiedlichem Imid-/Amid-Verhältnis ist es durch Spektrensubtraktion möglich, Spektren zu erhalten, welche nur noch entweder die Imid- oder die Amid-Bande plus die dem Substituenten zugehörenden Isobutylen-Gruppen enthalten. Dabei wird das 2. Spektrum derart gewichtet, dass die Bande des jeweils anderen Substituenten kompensiert (Nulllinie) wird. Dadurch erhält man ein "künstliches" Polyisobutylen(PIB)-Amid- bzw. PIB-Imid-Spektrum. Eventuell in der Probe enthaltene "freie" unsubstituierte PIB-Anteile bringen in diesen "künstlichen" Spektren zusätzliche Absorptionen an der Referenzbande für PIB bei 1367 cm^{-1} . Zieht man nun z. B. das so gewonnene Imid-Spektrum (plus der genannten freien PIB-Gruppen) von einem (Original-)Proben-Spektrum ab, so enthält dieses nur noch die Schwingungsbanden, die zum Amid-substituierten PIB gehören. Um den Spektranteil des Imid-substituierten zu erhalten, muss entsprechend das "künstliche" PIB-Amid-Spektrum vom Probenspektrum abgezogen werden.
- [0031] Bei den so gewonnenen Spektranteilen des Amid- bzw. Imid-substituierten PIB können nun durch Bandenauswertung die Verhältnisse

$$V1 = \text{Extinktion}(\text{Amidbande})/\text{Extinktion}(\text{Polyisobutylen})$$

und

$$V2 = \text{Extinktion}(\text{Imidbande})/\text{Extinktion}(\text{Polyisobutylen})$$

- bestimmt werden. Synthesebedingt besitzen sowohl das Amid- als auch das Imid-substituierte PIB dieselbe Kettenlänge (20 Isobutylen-Einheiten), so dass bei einer Normierung der Amid- bzw. Imid-substituierten PIB-Spektren auf die 1367 cm^{-1} -Bande, das Extinktionsverhältnis $E(1703\text{ cm}^{-1})/E(1666\text{ cm}^{-1})$ wiedergibt, um welchen Faktor die Imid-Gruppe intensiver als die Amid-Gruppe IR-spektroskopisch nachgewiesen wird. Das Gleiche erhält man rechnerisch, wenn man $V2$ durch $V1$ dividiert.

- [0032] Anhand von repräsentativen Proben wurde dieser (Nachweis-)Faktor zu $F(I/A) = 1,23$ ermittelt. Dieser Wert bedeutet, dass bei gleicher Konzentration die Imid-Bande um ca. 23% höher ist als die Amid-Bande. Multipliziert man nun das anfangs erwähnte relative Amid-/Imid-Verhältnis mit diesem Faktor, so erhält man das absolute Verhältnis dieser beiden funktionellen Gruppen in der zu analysierenden Probe:

$$\text{Amid-/Imid-Verhältnis} \\ = V = 1,23 \cdot \text{Extinktion}(1666\text{ cm}^{-1})/\text{Extinktion}(1703\text{ cm}^{-1}) \quad (1)$$

[0033] Aus dem Amid-/Imid-Verhältnis $V = A/I$ gemäß Formel (1) kann nun der jeweilige Amid- bzw. Imidanteil berechnet werden:

$$\text{Es gilt } A + I = 1 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{Aus (1) und (2)} &\Rightarrow A + A/V = 1 \\ &\Leftrightarrow A(1 + 1/V) = 1 \end{aligned}$$

$$\text{Amidanteil A} = V/(1 + V) \quad (3)$$

bzw.

$$\text{Imidanteil I} = V/(1 + V) \quad (4)$$

Tabelle I

Bestimmung der Amid-Nebenkomponente

	Alkohol	Verhältnis PIBSA ¹⁾ /ROH	Amin	Verhältnis PIBSA/Amin	Amid- Anteil* [%]
Ansatz 1	-	-	TETA ²⁾	1,0	40,4
Ansatz 2	-	-	TEPA ³⁾	1,0	37,2
Ansatz 3	n-Butanol	0,5	TEPA	1,0	27,3
Ansatz 4	2-Ethylhexa- nol	1	TEPA	1,0	21,0
Ansatz 5	Isopropanol	1	TETA	1,0	24,1
Ansatz 6	2-Ethylhexa- nol	0,5	TETA	1,0	16,8

* gemäß obigem IR-spektroskopischen Verfahren

1) PIBSA = Polyisobutylenamin

2) TETA = Tetraethylenpentamin

3) TEPA = Triethylenpentamin

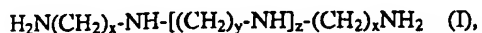
[0034] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Polyisobutenylsuccinimidprodukte sind solche aus

- (a) Polyisobuten mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht M_n von 500 bis 10000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 50 Mol-%, vorzugsweise mehr als 75 Mol-%,
- (b) Maleinsäureanhydrid und
- (c) einem linearen, verzweigten, cyclischen oder cyclischen verzweigten Alkylpolyamin mit 1 bis 10 C-Atomen in jeder Alkylengruppe und 2 bis 12 N-Atomen, von denen mindestens ein N-Atom als primäre Aminogruppe vorliegt, oder Mischungen davon,

mit einem Anteil von nicht mehr als 30 Gew.-% des entsprechenden Polyisobutenylsuccinamids, bezogen auf das Gesamtgewicht des Produkts.

[0035] Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Polyisobutenylsuccinimidprodukte sind solche aus

- (a) Polyisobuten mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht M_n von 500 bis 10000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 50 Mol-%, vorzugsweise mehr als 75 Mol-%,
- (b) Maleinsäureanhydrid und
- (c) einem Oligo- oder Polyamin der allgemeinen Formel I:



worin x und y unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und vorzugsweise 2 bis 4 stehen und z eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeutet.

[0036] Gegenstand der Erfindung sind auch neue Polyisobutenylbernsteinsäurehalbester-Zwischenprodukte aus

- (a) Polyisobuten mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht M_n von 500 bis 10 000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 50 Mol-%, vorzugsweise mehr als 75 Mol-%,
- (b) Maleinsäureanhydrid und
- (c) Alkoholen der allgemeinen Formel ROH, worin R für geradkettiges oder verzweigtes, cyclisches oder verzweigtes cyclisches Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen steht, oder Phenolen.

[0037] Die erfindungsgemäßen Polyisobutenylbernsteinsäurehalbester-Zwischenprodukte werden beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylsuccinimidprodukten durchlaufen und können gewünschtenfalls auch isoliert werden. Sie sind nicht nur wertvolle Zwischenprodukte, sondern auch alleine oder in Kombination mit anderen Additiven als Zusätze zu Kraftstoffen oder Schmiermitteln brauchbar.

[0038] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Polyisobutenylbernsteinsäurehalbester-

Zwischenprodukte, bei denen man Polyisobuten mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder einem funktionellen Derivat davon umsetzt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das gebildete Polyisobutenylsuccinanhydrid mit dem Alkohol zur Reaktion bringt.

[0039] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Polyisobutenylbernsteinsäurehalbester-Zwischenprodukte im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylsuccinimidprodukten.

[0040] Schließlich ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte als Additive für Kraftstoffe, insbesondere Dieselmkraftstoffe, Kerosin, bzw. allgemein Mitteldestillate, Heizöl, und Ottokraftstoff, oder Schmiermittel.

[0041] Erfindungsgemäß werden auch Dieselmkraftstoffadditivgemische, Ottokraftstoffadditive und Schmiermittelzusammensetzungen bereitgestellt, die jeweils eine wirksame Menge an erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukten enthalten.

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend noch ausführlicher erläutert.

[0043] Zur Herstellung des Polyolefinbernsteinsäureanhydrids, insbesondere Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrids (PIBSA) in der ersten Stufe geht man zweckmäßig von einem Polyolefin (Polyalken), beispielsweise Polyisobutylene und einer einfach ungesättigten Säure, dem entsprechenden Anhydrid oder Ester, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid, aus. In einer en-Reaktion lagert sich das Polyolefin an die Doppelbindung der Säurekomponente an.

[0044] Als Polyolefin kommt insbesondere Polyisobuten (PIB) in Betracht. Polyisobutene sind im Stand der Technik beschrieben. So ist beispielsweise in der DE-A-43 19 672 ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid aus Polyisobuten und Maleinsäureanhydrid beschrieben, bei dem Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mindestens 50% mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid bei 140°C bis 200°C umgesetzt wird.

[0045] Grundsätzlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren Polyisobutene mit einem sehr breiten, zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 350 bis 20000 Dalton eingesetzt werden.

[0046] Besonders bevorzugt sind Polyolefine, insbesondere Polyisobutene des zahlengemittelten Molekulargewichtsbereichs (M_n) 500 bis 10000, vorzugsweise 500 bis 5000. Polyisobutene dieses Molekulargewichtsbereichs werden beispielsweise gemäß der US-A-5137980, EP-A-145235, US-A-5068490 hergestellt. Oligopropene bzw. Polypropene lassen sich vorzugsweise via Metallocenkatalyse erhalten und sind z. B. in der EP-A-490454 beschrieben. Auch Oligoolefine bzw. Polyolefine der Butene, Pentene, Hexene und Decene sowie Copolymere von Olefinmischungen, die auch bis zu 70 Mol-% Ethylen enthalten können, sind von besonderem Interesse. Besonders bevorzugt sind auch die Homo- und Copolymeren der 1-Olefine via Metallocenkatalyse.

[0047] Bevorzugt werden Polyolefine mit hohen Gehalten an endständigen Vinyl- der Vinyliden-Doppelbindungen, d. h. solche, die mehr als 50%, vorzugsweise mehr als 70% endständige Doppelbindungen aufweisen. Die Dispersizität $D (M_w/M_n)$ der verwendeten Polymerisate liegt vorzugsweise unterhalb 3. Enge Verteilungen sind bevorzugt. Unter Dispersizität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n . So sind z. B. Polyisobutene mit Verteilungen unter 2,0 für $\leq M_n$ 2000 und unter 1,5 für $\leq M_n$ 1000 besonders vorteilhaft. Das Polyolefin sollte frei von organischen und anorganischen Basen, Wasser, Alkoholen, Ethern, Säure und Peroxiden sein.

[0048] Besonders geeignete Polyisobutene sind insbesondere sogenannte "hochreaktive" Polyisobutene, die sich durch einen hohen Gehalt an terminal angeordneten ethylenischen Doppelbindungen auszeichnen. Geeignete hochreaktive Polyisobutene sind beispielsweise Polyisobutene, die einen Anteil an Vinyliden-Doppelbindungen von > 70 Mol-%, insbesondere > 80 Mol-% und insbesondere > 85 Mol-% aufweisen. Bevorzugt sind insbesondere Polyisobutene, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Polymergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen solche hochreaktiven Polyisobutene ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 350 bis 20 000 Dalton auf. Darüber hinaus können die hochreaktiven Polyisobutene eine Polydispersität von < 2,5, beispielsweise < 1,5 bei $M_n \leq 1000$ aufweisen.

[0049] Besonders geeignete hochreaktive Polyisobutene sind zum Beispiel die Glissopal®-Marken der BASF Aktiengesellschaft, insbesondere Glissopal 1000 ($M_n = 1000$), Glissopal 550 (V 33 ($M_n = 550$)) und Glissopal 2300 ($M_n = 2300$) und deren Mischungen. Andere zahlenmittlere Molekulargewichte können nach im Prinzip bekannter Weise durch Mischen von Polyisobutenen unterschiedlicher zahlenmittlerer Molekulargewichte oder durch extraktive Anreicherung von Polyisobutenen bestimmter Molekulargewichtsbereiche eingestellt werden.

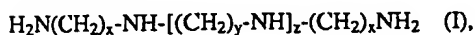
[0050] Bei erfindungsgemäßen Verfahren kann man das Polyolefin, insbesondere Polyisobuten, mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder einem funktionellen Derivat davon zu Polyisobutenylsuccinamid umsetzen. Unter dem Begriff "funktionelles Derivat" werden solche Derivate verstanden, welche zu demselben oder vergleichbaren Ergebnis bzw. Produkt führen. Zu funktionellen Derivaten gehören im Falle der Maleinsäure beispielsweise Maleinsäuremonoalkylester, Maleinsäuredialkylester, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäuredibromid oder Maleinsäuremonoalkylestermonochlorid oder Maleinsäuremonoalkylestermonobromid. Die im Falle der Maleinsäureester eingesetzten Alkoholkomponenten sind beispielsweise Niedrigalkylreste mit beispielsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und beispielsweise Methyl oder Ethyl.

[0051] Das intermediär im erfindungsgemäßen Verfahren entstehende Polyisobutenylsuccinanhydrid kann auch in Form eines funktionellen Derivats vorliegen, beispielsweise in Form der freien Säure, eines Niedrigalkylmono- oder diesters, in Form eines Säurehalogenids (Chlorid, Bromid). Der Niedrigalkylrest im Esterderivat kann beispielsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome umfassen.

[0052] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Oligo- oder Polyamine eingesetzt. Bei diesen kann es sich beispielsweise um Alkylenpolyamine handeln, einschließlich Methylenpolyaminen, Ethylenpolyaminen, Butylenpolyaminen, Propylenpolyaminen und Pentylenpolyaminen. Zu speziellen Beispielen für solche Polyamine gehören Ethylendiamin, Triethylentetramin, Propylendiamin, Trimethylendiamin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Hexaethylenheptamin, Pentaethylenhexamin oder deren Mischungen.

[0053] Derartige Polyamine sind ausführlich unter dem Kapitel "Ethylene Amines" in Kirk Othmer's "Encyclopedia of Chemical Technology", 2. Auflage, Band 7, Seiten 22-37, Interscience Publishers, New York (1965) beschrieben. Derartige Polyamine werden besonders zweckmäßig durch Umsetzung von Ethylendichlorid mit Ammoniak oder durch Reaktion eines Ethylenimins mit einem Ringöffnungsmittel, beispielsweise Wasser oder Ammoniak hergestellt.

[0054] Besonders bevorzugte Oligo- bzw. Polyamine beim erfindungsgemäßen Verfahren besitzen die allgemeine Strukturformel I:



worin x und y unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und vorzugsweise 2 bis 4 stehen und z eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeutet, beziehungsweise deren Mischungen.

[0055] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Alkohole sind vorzugsweise einwertige Alkohole, es kommen aber auch mehrwertige Alkohole in Betracht.

[0056] Besonders bevorzugt sind ein- oder mehrwertige Alkohole mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen.

[0057] Zu geeigneten Alkoholen gehören: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Cyclopropylcarbinol, n-Butanol, sec-Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, 2-Hydroxymethylfuran, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Vinylcarbinol, Cyclohexanol, n-Hexanol, 4-Methyl-2-pentanol, 2-Ethylbutylalkohol, sec-Caprylalkohol, 2-Ethylhexanol, n-Decanol, Laurylalkohol, Isocetylalkohol oder deren Mischungen. Bevorzugte Alkohole sind solche mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ist 2-Ethylhexanol.

[0058] Das molare Verhältnis von Polyalkenylsuccinanhydrid, insbesondere Polyisobutenylsuccinanhydrid zu Alkohol kann in großem Umfang variieren. Es ist nicht erforderlich, stöchiometrische Mengen an Alkohol einzusetzen, selbst vergleichsweise geringe molare Anteile an Alkohol reichen aus, um den vorteilhaften Effekt des erfindungsgemäßen Verfahrens zu erzielen. Ein zweckmäßiges molares Verhältnis PIBSA : Alkohol liegt bei 10 bis 0,5, vorzugsweise 4 bis 0,8.

[0059] Zu den Phenolen gehören Phenol, Naphthol, (o,p)-Alkylphenole, z. B. Di-tert.-butylphenol, Salicylsäure.

[0060] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung neuer Polyisobutenylsuccinimidprodukte lässt sich in geeigneter Weise so steuern, dass entweder ein höherer Anteil an Mono-Succinimiden oder an Bis-Succinimiden gebildet wird. Die erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte mit einem höheren Mono-Succinimidanteil eignen sich besonders als Additive für Kraftstoffe (Dieselkraftstoff, Heizöl, Ottokraftstoff), während sich die erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte mit einem erhöhten Anteil an Bis-Succinimiden besonders als Additive für Schmierstoffe eignen. Das Verhältnis an gebildeten Mono- zu Bis-Imiden lässt sich beispielsweise durch das molare Verhältnis von Polyisobutenylsuccinanhydrid zu Oligo- oder Polyamin beeinflussen. Je größer der molare Anteil an Polyisobutenylsuccinanhydrid im Verhältnis zum Oligo- oder Polyamin ist, desto größere Anteile an erfindungsgemäßen Mono-Succinimid werden gebildet und umgekehrt.

[0061] Um einen hohen Anteil an Mono-Succinimid zu erhalten, arbeitet man bevorzugt mit einem molaren Verhältnis Polyisobutenylsuccinanhydrid (PIBSA) : Oligo- oder Polyamin von 0,7 bis 1,3, besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,1.

[0062] Um einen erhöhten Anteil des Bis-Succinimids zu erhalten, arbeitet man bevorzugt mit einem molaren Verhältnis PIBSA : Oligo- oder Polyamin von 3 bis 18, besonders bevorzugt 2,3 bis 1,9.

[0063] Die erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte lassen sich als Additive (Additivpakete) für Kraftstoffe, insbesondere Dieselkraftstoff, Heizöl, Kerosin, bzw. allgemein Mitteldestillate, und Ottokraftstoff, oder Schmiermittel, verwenden.

[0064] Wenn die erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte als Dieselkraftstoffadditive verwendet werden, enthalten diese eine wirksame Menge an Polyisobutenylsuccinimidprodukten. Zweckmäßig enthalten die Dieselkraftstoffadditive einen Anteil an Polyisobutenylsuccinimidprodukten von 10 bis 5000 ppm, vorzugsweise von 50 bis 1000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht des Dieselkraftstoffs.

[0065] Die Dieselkraftstoffadditivgemische enthalten mindestens einen weiteren Zusatzstoff, ausgewählt unter Detergentien, Schmierfähigkeitsverbesserern, Korrosionsinhibitoren, Cetanzahlverbesserern, Demulgatoren, Antischaummitteln, Lösemitteln, Lösungsvermittlern, Antioxidantien, Metalldeaktivatoren, Deodorants und andere, übliche Zusatzstoffe.

[0066] Die erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte können auch als Additive für Heizöl eingesetzt werden. Man verwendet sie in einer wirksamen Menge, zweckmäßig in einer Menge von 10 bis 1000 ppm, vorzugsweise von 50 bis 500 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht des Heizöls. Dieses kann mindestens einen weiteren Zusatzstoff enthalten, der ausgewählt sein kann unter Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Antischaummitteln, Antioxidantien, Metalldeaktivatoren, Ferrocenen und Deodorants.

[0067] Die erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte können auch für Ottokraftstoffadditivgemische eingesetzt werden. Diese enthalten eine wirksame Menge an erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukten, zweckmäßig von 10 bis 5000 ppm, vorzugsweise von 50 bis 2000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ottokraftstoffs.

[0068] Die Ottokraftstoffadditivgemische mit einem Gehalt an erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukten können auch mindestens einen weiteren Zusatzstoff, ausgewählt unter Detergensadditiven, Trägerölen, Schmierfähigkeitsverbesserern, Lösungsmitteln und Korrosionsinhibitoren enthalten.

[0069] Schließlich eignen sich die erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukte auch für Schmiermittelzusammensetzungen, die eine wirksame Menge an erfindungsgemäßen Produkten enthalten, zweckmäßig 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung.

[0070] Die Schmiermittelzusammensetzungen mit einem Gehalt an erfindungsgemäßen Polyisobutenylsuccinimidprodukten können auch weitere Zusatzstoffe enthalten, die insbesondere ausgewählt sind unter Schmierfähigkeitsverbesserern, Verschleißschutzadditiven, Korrosionsinhibitoren, VI-Verbesserern.

[0071] Die erfindungsgemäßen Polyalkenylsuccinimidprodukte werden insbesondere bevorzugt mit mindestens einem Kraftstoffadditiv, insbesondere Ottokraftstoffadditiv mit Detergenswirkung oder mit Ventilsitzverschleiß-hemmender

Wirkung (im folgenden bezeichnet als Detergensadditive) kombiniert. Dieses Detergensadditiv besitzt mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20000 und mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus:

- (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- (b) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen;
- (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- (f) Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;
- (g) Carbonsäureestergruppen;
- (h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen; und
- (i) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen;

[0072] Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergensadditiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000, insbesondere von 113 bis 10.000, vor allem von 300 bis 5000. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen (a), (c), (h) und (i), kommen der Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylrest mit jeweils $M_n = 300$ bis 5000, insbesondere 500 bis 2500, vor allem 700 bis 2300, in Betracht.

[0073] Als Beispiele für obige Gruppen von Detergensadditiven seien die folgenden genannt: Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d. h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen – meist in der alpha- und beta-Position) oder konventionellem (d. h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A-244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der beta- und gamma-Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten hochreaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A-94/24231 beschrieben.

[0074] Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A-97/03946 beschrieben sind.

[0075] Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A-196 20 262 beschrieben sind.

[0076] Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen, (b) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A-96/03367 und WO-A-96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutanen (z. B. 2,4-Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen (z. B. 2-Nitro-4-hydroxypolyisobutan) dar.

[0077] Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A-476 485 beschrieben sind.

[0078] Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von C₂-C₄₀-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A-307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A-87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

[0079] Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A-639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

[0080] Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂-C₆₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-

C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak. 5

[0081] Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100°C, wie sie insbesondere in DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften. 10

[0082] Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (h) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit M_n = 300 bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A-4 849 572 beschrieben. 15

[0083] Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die polyisobutenylsubstituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit M_n = 300 bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A-831 141 beschrieben. 20

[0084] Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

[0085] Die erfindungsgemäßen Kraftstoffadditivzusammensetzungen können darüber hinaus noch weitere übliche Komponenten und Additive enthalten. Hier sind in erster Linie Trägeröle ohne ausgeprägte Detergenswirkung zu nennen. 25

[0086] Geeignete mineralische Trägeröle, sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Kerosin oder Naphtha, Brightstock oder Grundöle mit Viskositäten wie beispielsweise aus der Klasse SN 500-2000; aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe, und Alkoxyalkanole. Brauchbar ist ebenfalls eine als "hydrocrack oil" bekannte und bei der Raffination von Mineralöl anfallende Fraktion (Vakuumdestillatschnitt mit einem Siedebereich von etwa 360 bis 500°C, erhältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle. 30

[0087] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare synthetische Trägeröle sind ausgewählt unter: Polyolefinen (Polyalphaolefine oder Polyinternaleolefine), (Poly)estern, (Poly)alkoxylaten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkylphenolgestarteten Polyethern, alkylphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureester langkettiger Alkanole. 35

[0088] Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit M_n = 400 bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert). 40

[0089] Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C₂-C₆₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EPA-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly-C₂-C₆-Alkylenoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak. 45

[0090] Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, wie sie insbesondere in der DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des Isooctanols, Isononanols, Isodecanols und des Isotridecanols, wie z. B. Di-(n- oder Iso-tridecyl)-phthalat. 50

[0091] Weitere geeignete Trägerölsysteme sind beispielsweise beschrieben in, DE-A-38 26 608, DE-A-41 42 241, DE-A-43 09 074, EP-A-0 452 328 und EP-A-0 548 617, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. 55

[0092] Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35, wie z. B. etwa 5 bis 30, C₃-C₆-Alkylenoxideinheiten, wie z. B. ausgewählt unter Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und i-Butylenoxid-Einheiten, oder Gemischen davon. Nichtlimitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C₆-C₁₈- C₈-C₁₅-Alkylrest steht. Als bevorzugte Beispiele sind zu nennen Tridecanol und Nonylphenol. 60

[0093] Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A-101 02 913.6 beschrieben sind. 65

[0094] Weitere übliche Additive sind Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden

Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei Bestandmetallkorrosionsschutz; Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure; Demulgatoren; Antistatikmittel; Metallocene wie Ferrocen; Methylcyclopentadienylmangantricarboxylat; Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl; sowie Farbstoffe (Marker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

[0095] Die Komponenten bzw. Additive können dem Kraftstoff, z. B. Ottokraftstoff, einzeln oder als vorher zubereitetes Konzentrat (Additivpaket) zusammen mit dem erfindungsgemäßen Polyalkenylsuccinimid zugegeben werden.

[0096] Die genannten Detergensadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) werden dem Ottokraftstoff üblicherweise in einer Menge von 10 bis 5000 Gew.-ppm, insbesondere 50 bis 1000 Gew.-ppm, zugegeben. Die sonstigen erwähnten Komponenten und Additive werden, wenn gewünscht, in hierfür üblichen Mengen zugesetzt.

[0097] Die erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen sind in allen herkömmlichen Ottokraftstoffen, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl. 1990, Band A16, S. 719 ff. beschrieben sind, verwendbar.

[0098] Zum Beispiel ist die Verwendung in einem Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 42 Vol.-% und einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm möglich.

[0099] Der Aromatengehalt des Ottokraftstoffes beträgt beispielsweise 30 bis 42 Vol.-%, insbesondere 32 bis 40 Vol.-%.

[0100] Der Schwefelgehalt des Ottokraftstoffes beträgt beispielsweise 5 bis 150 Gew.-ppm, insbesondere bei 10 bis 100 Gew.-ppm.

[0101] Der Ottokraftstoff weist beispielsweise einen Olefingehalt von 6 bis 21 Vol.-%, insbesondere bei 7 bis 18 Vol.-% auf.

[0102] Der Ottokraftstoff kann beispielsweise einen Benzolgehalt von 0,5 bis 1,0 Vol.-%, insbesondere bei 0,6 bis 0,9 Vol.-% aufweisen.

[0103] Der Ottokraftstoff weist beispielsweise einen Sauerstoffgehalt von 1,0 bis 2,7 Gew.-%, insbesondere von 1,2 bis 2,0 Gew.-%, auf.

[0104] Insbesondere können solche Ottokraftstoffe beispielhaft genannt werden, welche gleichzeitig einen Aromatengehalt von maximal 38 Vol.-%, einen Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%, einen Schwefelgehalt von maximal 50 Gew.-ppm, einen Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-% und einen Sauerstoffgehalt von 1,0 bis 2,7 Gew.-% aufweisen.

[0105] Der Gehalt an Alkoholen und Ethern im Ottokraftstoff ist normalerweise relativ niedrig. Typische maximale Gehalte sind für Methanol 3 Vol.-%, für Ethanol 5 Vol.-%, für Isopropanol 10 Vol.-%, für tert.-Butanol 7 Vol.-%, für Isobutanol 10 Vol.-% und für Ether mit 5 oder mehr C-Atomen im Molekül 15 Vol.-%.

[0106] Der Sommer-Dampfdruck des Ottokraftstoffes beträgt üblicherweise maximal 70 kPa, insbesondere 60 kPa (jeweils bei 37°C).

[0107] Die ROZ des Ottokraftstoffes beträgt in der Regel 90 bis 100. Ein üblicher Bereich für die entsprechende MOZ liegt bei 80 bis 90.

[0108] Die genannten Spezifikationen werden nach üblichen Methoden bestimmt (DIN EN 228).

[0109] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiele 1 und 2

Verhinderung der Schäumung des Eduktgemisches

[0110] Für die Bestimmung des notwendigen Reaktionsvolumens bzw. der Volumenzunahme während der Reaktion wurde ein skalierter 500 ml-Reaktionskolben mit Rührer und einem ebenfalls skalierten Steigrohr (Füllvolumen 200 ml) mit 300 g Polyisobutenylsuccinanhydrid (PIBSA) (Verseifungszahl VZ 95) und 50 g Tetraethylenpentamin befüllt. Nach inniger Durchmischung der Edukte wurde bei einer Temperatur von 50°C das Gesamtvolumen V_0 zu 375 ml resp. einem Füllstand von 75% bestimmt. Anschließend wurde der Kolbeninhalt binnen 20 Minuten auf 140°C erwärmt. Im zeitlichen Abstand von 3 Minuten wurde (ohne bzw. bei abgeschaltetem Rührer) der Befüllungsgrad bzw. das Eduktvolumen bestimmt. Untenstehend sind die jeweils verwendeten Zusätze (Alkohol bzw. Lösungsmittel) tabellarisch zusammengestellt. Für die Auswertung wurde jeweils die maximal beobachtete Volumenzunahme herangezogen.

Tabelle II

	ROH [ml]	Lösungsmittel* [ml]	V_0 [ml]	$V_{max.}$ [ml]	ΔV [%]
Vergleich	-	-	375	640	71
Beispiel 2	Ethylhexanol 40	-	415	460	10,8
Beispiel 3	n-Butanol 25	-	400	450	12,5
Vergleich	-	40	415	675	63

* Solvesso® 150

[0111] Somit können die Chargenausbeuten durch den erfindungsgemäßen Zusatz von Alkohol bei einem gegebenen Reaktionsbehälter um etwa 40% angehoben werden. Die noch auftretende Volumenzunahme in Gegenwart des Alkohols

kann im Wesentlichen der thermischen Ausdehnung des Reaktionsgemischs beim Erhitzen auf 140°C zugeschrieben werden.

Beispiele 3 bis 7

Herstellung von Mono-Succinimiden als Additive für Kraftstoffe

Allgemeine Arbeitsweise

[0112] In einem 1 l-Dreihalskolben werden 630 g Polyisobutenylsuccinanhydrid (PIBSA) 1000 mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht M_n von 1000 und einer Verseifungszahl von 95 mit 0,2 bis 2 Mol eines Alkohols (ROH) gemischt und innerhalb von 20 Minuten auf 80°C bis 160°C erhitzt. Man gibt 0,55 Mol einesamins (beispielsweise 105 g Tetraethylenpentamin (TEPA)) oder 82 g Triethylentetramin (TETA) zu. Bei 150°C bis 180°C lässt man dann 90 bis 180 Minuten nachrühren. Gewünschtenfalls kann man den Alkohol anschließend im Vakuum entfernen.

[0113] Zur Bestimmung der Verseifungszahl werden 1,0 g Produkt in 25 ml einer 0,5 normalen KOH mit Lösungsmittel Ethanol/Toluol 1 : 1 10 Minuten unter Rückfluss erhitzt, die Heizplatte wird entfernt, der Rückflusskühler mit 20 ml Methanol gespült und nach dem Erkalten wird mit wässriger HCl zurücktitriert.

Tabelle 1

Beispiel	Alkohol	Molverhältnis PIBSA/ROH	Amin	Molverhältnis PIBSA/Amin
3	Ethanol	1,0	TEPA ¹⁾	1,0
4	n-Butanol	0,5	TEPA	1,0
5	2-Ethylhexanol	1,0	TEPA	1,0
6	Isopropanol	1,0	TETA ²⁾	1,0
7	2-Ethylhexanol	0,5	TETA	1,0

1) TEPA: Tetraethylenpentamin

2) TETA: Triethylentetramin

Beispiele 8 bis 11

Herstellung von Bis-Succinimiden als Additive für Schmieröle

Allgemeine Arbeitsweise

[0114] In einem 1 l-Dreihalskolben werden 680 g Polyisobutenylsuccinanhydrid 1000 mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht M_n von 1000 Dalton und einer Verseifungszahl von 95 mit 0,2 bis 2 Mol eines Alkohols (ROH) gemischt und innerhalb von 20 Minuten auf 80°C bis 160°C erhitzt. Man gibt 0,3 Mol Tetraethylenpentamin (TEPA) bzw. Triethylentetramin (TETA) zu. Bei 150°C bis 180°C lässt man 90 bis 160 Minuten nachrühren. Das Produkt wird anschließend im Vakuum vom Alkohol befreit.

[0115] Die Einzelheiten sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Beispiel	Alkohol	Molverhältnis PIBSA/ROH	Amin	Molverhältnis PIBSA/Amin
8	2-Ethylhexanol	1,5	TEPA ¹⁾	2,0
9	n-Butanol	1,0	TETA ²⁾	2,0
10	2-Ethylhexanol	1,0	TETA	2,0
11	2-Ethylhexanol	1,0	TETA	2,0

1) TEPA: Tetraethylenpentamin

2) TETA: Triethylentetramin

Ergebnisse der motorischen Tests

[0116] Motorische Tests wurden stationär mit einem Peugeot Dieselmotor Typ XUD 9, 45 kW, 1,9 l Hub x Bohrung)

durchgeführt. Es wurde ein schwefelarmer Dieseldieselkraftstoff gemäß EN 590 mit einem Desulfurierungsgehalt von 300 ppm verwendet.

[0117] Für das Vergleichsbeispiel wurde ein handelsüblicher Kraftstoff entsprechend DK EN 590 mit 300 ppm eines handelsüblichen Mono-Succinimid-Dispergators additiviert. Der Mono-Succinimid-Dispergator wurde nach einem Verfahren hergestellt, das ohne den erfindungsgemäßen Alkoholzusatz durchgeführt wurde. Man verwendete PIBSA 1000 und TEPA. Dieses Herstellungsverfahren ist in der WO 98/12282 bzw. der EP-A-271937 beschrieben.

[0118] Als Testprozedere zur Bestimmung von Motorablagerungen wurde ein 6 Stunden-Zyklus bei variabler Drehzahl und Leistungsabnahme gewählt. Der Test wurde analog zu den Vorschriften durchgeführt, die sich im Entwurf für die europäische Norm CEC-PF 023 finden. Die Sauberkeit des Brennraums wurde anschließend quantitativ bestimmt. Ablagerungen an den Einspritzdüsen wurden anhand der Durchflussreduzierung in % nach ISO 4113 ermittelt.

Tabelle 3

	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7	Ver- gleichs- beispiel
Ablagerungen Brennraum [mg/Zylinder]	525	370	380	530	405	560
Einspritzdüsen- Red. Durchfluss [%]	53	46	42	49	45	61

Ergebnisse zur Performance von Schmieröladditiven

[0119] Der Tüpfeltest wird unter anderem in "Les Huiles pour Moteurs et le Graissage des Moteurs", Band 1, 1962, Seiten 89-90, von A. Schilling, beschrieben.

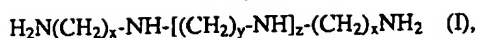
Tabelle 4

	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12	Ver- gleichs- beispiel*
Ablagerungen Brennraum [mg/Zylinder]	615	638	653	605	623	580

* hergestellt ohne Zusatz von Alkohol nach einem Verfahren, das im Wesentlichen in DE-A-2808105 und US-A-5,137,978 beschrieben ist.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylsuccinimidprodukten, bei dem man ein Polyalken mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder einem funktionellen Derivat davon zu Polyalkenylsuccinanhydrid umsetzt und anschließend das Polyalkenylsuccinanhydrid mit einem Oligo- oder Polyamin zur Reaktion bringt, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polyalkenylsuccinanhydrid entweder
 - zuerst mit einem Alkohol oder Phenol und ohne Isolierung des Reaktionsprodukts anschließend mit dem Oligo- oder Polyamin umsetzt, oder
 - das Polyalkenylsuccinanhydrid in Gegenwart eines Alkohols oder Phenols mit dem Oligo- oder Polyamin umsetzt und
 - gewünschtenfalls anschließend den Alkohol oder das Phenol entfernt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyalken Polyisobuten einsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion mit dem Alkohol oder Phenol bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 50 bis 180°C, insbesondere bei 80 bis 160°C, durchführt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einwertige Alkohole der allgemeinen Formel ROH verwendet, worin R für geradkettiges oder verzweigtes, cyclisches oder verzweigt cyclisches Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen steht.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Oligo- oder Polyamine solche der allgemeinen Formel I:



worin x und y unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen und z eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeutet, oder deren Mischungen verwendet.

6. Polyalkenylsuccinimidprodukte, erhältlich durch ein Verfahren, bei dem man ein Polyalken mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder einem funktionellen Derivat davon zu Polyalkenylsuccinanhydrid umsetzt und anschließend das Polyalkenylsuccinanhydrid mit einem Oligo- oder Polyamin zur Reaktion bringt, wobei man das Polyalkenylsuccinanhydrid entweder

(a) zuerst mit einem Alkohol oder Phenol und anschließend ohne Isolierung des Reaktionsprodukts mit dem Oligo- oder Polyamin umsetzt, oder

(h) das Polyalkenylsuccinanhydrid in Gegenwart eines Alkohols oder Phenols mit dem Oligo- oder Polyamin umsetzt und

(i) gewünschtenfalls anschließend den Alkohol oder das Phenol entfernt.

7. Polyalkenylsuccinimidprodukt nach Anspruch 6, erhältlich unter Verwendung von Polyisobuten als Polyalken.

8. Polyalkenylsuccinimidprodukte aus Polyalkenylsuccinanhydrid und einem Oligo- oder Polyamin mit einem Anteil des entsprechenden Polyalkenylsuccinamids von nicht mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Produkts.

9. Polyalkenylsuccinimidprodukt nach Anspruch 8, worin der Alkenylrest ein Isobutenylrest ist.

10. Polyisobutenylsuccinimidprodukte aus

(a) Polyisobuten mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht M_n von 500 bis 10 000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 50 Mol.-%, vorzugsweise mehr als 75 Mol.-%,

(b) Maleinsäureanhydrid und

(d) einem linearen, verzweigten, cyclischen oder cyclischen verzweigten Alkylpolyamin mit 1 bis 10 C-Atomen in jeder Alkylengruppe und 2 bis 12 N-Atomen, von denen mindestens ein N-Atom als primäre Aminogruppe vorliegt, oder Mischungen davon,

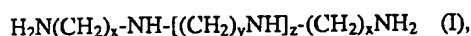
mit einem Anteil von nicht mehr als 30 Gew.-% des entsprechenden Polyisobutenylsuccinamids, bezogen auf das Gesamtgewicht des Produkts.

11. Polyisobutenylsuccinimidprodukte aus

(a) Polyisobuten mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht M_n von 500 bis 10 000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 50 Mol.-%, vorzugsweise mehr als 75 Mol.-%,

(b) Maleinsäureanhydrid und

(c) einem Oligo- oder Polyamin der allgemeinen Formel I:



worin x und y unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen und z eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeutet, oder Mischungen davon, mit einem Anteil von nicht mehr als 30 Gew.-% des entsprechenden Polyisobutenylsuccinamids, bezogen auf das Gesamtgewicht des Produkts.

12. Polyisobutenylbernsteinsäurehalbester-Zwischenprodukte aus

(a) Polyisobuten mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht M_n von 500 bis 10 000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 50 Mol.-%, vorzugsweise mehr als 75 Mol.-%,

(b) Maleinsäureanhydrid und

(c) Alkoholen der allgemeinen Formel ROH, worin R für geradkettiges oder verzweigtes, cyclisches oder verzweigtes cyclisches Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen steht, oder Phenolen.

13. Polyisobutenylbernsteinsäurehalbester-Zwischenprodukte aus

(a) Polyisobuten mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht M_n von 500 bis 10 000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mehr als 50 Mol.-%, vorzugsweise mehr als 75 Mol.-%,

(b) Maleinsäureanhydrid und

(c) 2-Ethylhexanol.

14. Verfahren zur Herstellung der Polyisobutenylbernsteinsäurehalbester-Zwischenprodukte nach Anspruch 9 oder 10, durch Umsetzung von Polyisobuten mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder einem funktionellen Derivat davon, dadurch gekennzeichnet, dass man das gebildete Polyisobutenylsuccinanhydrid mit dem Alkohol umsetzt.

15. Verwendung der Polyisobutenylbernsteinsäurehalbester-Zwischenprodukte nach den Ansprüchen 9 oder 10 im Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

16. Verwendung der Polyalkenylsuccinimidprodukte, insbesondere Polyisobutenylsuccinimidprodukte nach einem der Ansprüche 6 bis 11 als Additive für Kraftstoffe, insbesondere Dieseldieselkraftstoff, Heizöl, Kerosin und Ottokraftstoff, oder Schmiermittel.

17. Dieseldieselkraftstoffadditivgemisch, enthaltend eine wirksame Menge an Polyalkenylsuccinimidprodukten, insbesondere Polyisobutenylsuccinimidprodukten, nach einem der Ansprüche 6 bis 11, sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

18. Dieseldieselkraftstoffadditivgemisch nach Anspruch 17, enthaltend mindestens einen weiteren Zusatzstoff, ausgewählt unter Detergentien, Schmierfähigkeitsverbesserern, Korrosionsinhibitoren, Cetanzahlverbesserern, Demulgatoren, Antischaummitteln, Lösemitteln, Lösungsvermittlern, Antioxidantien, Metalldeaktivatoren, Deodorants.

19. Ottokraftstoffadditivgemisch, enthaltend eine wirksame Menge an Polyalkenylsuccinimidprodukten, insbesondere Polyisobutenylsuccinimidprodukten nach einem der Ansprüche 6 bis 11, sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

20. Ottokraftstoffadditivgemisch nach Anspruch 19, enthaltend mindestens einen weiteren Zusatzstoff, ausgewählt

unter Detergensadditiven, Trägerölen, Schmierfähigkeitsverbesserern, Lösungsmitteln, Korrosionsinhibitoren.

21. Schmiermittelzusammensetzung, enthaltend eine wirksame Menge an Polyalkenylsuccinimidprodukten, insbesondere Polyisobutenylsuccinimidprodukten nach einem der Ansprüche 6 bis 11, sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

22. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 21, enthaltend mindestens einen weiteren Zusatzstoff, ausgewählt unter Schmierfähigkeitsverbesserern, Verschleißschutzadditiven, Korrosionsinhibitoren, VI-Verbesserern/Additiven.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65